

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3728629 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 28 629.3
㉑ Anmeldetag: 27. 8. 87
㉒ Offenlegungstag: 9. 3. 89

⑥ Int. Cl. 4:
C08K 13/00
C 08 K 9/10
C 08 L 67/08
C 09 K 21/14
C 08 K 7/14
// (C08K 13/00,3:22,
3:32)B01J 13/02

Schönleber & Co.

DE 3728629 A1

㉓ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:
Staendeke, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 5204 Lohmar, DE;
Scharf, Daniel J., Dr., East Greenwich, R.I., US

⑤4 **Flammwidrige polymere Massen**

Die flammwidrigen polymeren Massen der Erfindung enthalten als Flammschutzsystem eine Phosphor-Stickstoff-Komponente und Aluminiumhydroxid.

DE 3728629 A1

Patentansprüche

1. Flammwidrige polymere Massen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammenschutzsystem eine Phosphor-Stickstoff-Komponente und Aluminiumhydroxid enthalten.
2. Flammwidrige polymere Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Phosphor-Stickstoff-Komponente 5—50 Masseteile Ammoniumpolyphosphat je 100 Masseteile Polymer enthalten.
3. Flammwidrige polymere Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines wasserunlöslichen, gegebenenfalls gehärteten Kunstharzes, welches die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält.
4. Flammwidrige polymere Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat mit einem Carbodiimidisierungskatalysator, wobei das Polycarbodiimid die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält.
5. Flammwidrige polymere Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat und einer Polyhydroxyverbindung, wobei das gebildete Polyurethan die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält.
6. Flammwidrige polymere Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat mit einem Trimerisierungskatalysator, wobei das gebildete Polyisocyanurat die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält.
7. Flammwidrige polymere Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat und Wasser, wobei der gebildete Polyharnstoff die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält.
8. Flammwidrige polymere Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines gehärteten Melamin/Formaldehyd-Harzes, wobei das Melamin/Formaldehyd-Harz die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält.
9. Flammwidrige polymere Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines gehärteten Epoxidharzes, wobei das Epoxidharz die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält.
10. Flammwidrige polymere Massen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 50—175 Masseteile Aluminiumhydroxid je 100 Masseteile Polymer enthalten.
11. Flammwidrige polymere Massen nach mindestens einem der Ansprüche 2—10, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ammoniumpolyphosphat und Aluminiumhydroxid im Masseverhältnis von 1 : 5 bis 1 : 15 enthalten.
12. Flammwidrige polymere Massen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Duroplaste sind.
13. Flammwidrige polymere Massen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ungesättigte Polyesterharze sind.
14. Flammwidrige polymere Massen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Glasfasern verstärkt sind.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft flammwidrige polymere Massen, vorzugsweise Duroplaste und insbesondere ungesättigte Polyesterharze.

Es ist bekannt, ungesättigte Polyesterharze dadurch flammwidrig einzustellen, daß entweder anorganische Flammenschutzmittel wie Aluminiumhydroxid oder organische Flammenschutzmittel wie Chlorparaffine oder halogenierte Biphenyle zugesetzt werden oder daß eine chemische Modifizierung der Säure- oder Alkoholkomponente oder des ungesättigten Monomers erfolgt, wobei häufig eine Halogenierung durchgeführt wird. Bei halogenhaltigen ungesättigten Polyestern wird vielfach als Synergist zusätzlich Antimontrioxid eingesetzt [siehe "Handbook of Plastics Flammability and Combustion Toxicology", Noyes Publications, Park Ridge, N.J., USA (1983)].

Unter ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harzen) sollen die Produkte verstanden werden, die durch Kondensationsreaktionen aus gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden und Diolen hergestellt werden können. Die wichtigsten Dicarbonsäuren für diese Verwendung sind Maleinsäure, meist in Form des Anhydrids, und Fumarsäure. Aus der Reihe der Diole wird bevorzugt Propandiol-1,2 eingesetzt. Das am häufigsten verwendete reaktionsfähige Monomer stellt das Styrol dar, das beliebig mit Polyesterharzen mischbar ist und sich gut copolymerisieren läßt. Der Styrol-Anteil in ungesättigten Polyesterharzen liegt üblicherweise zwischen 30 und 40 Masse-% [siehe Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 19, S. 79—88, Verlag Chemie, Weinheim (1980)].

Obwohl Aluminiumhydroxid und Ammoniumpolyphosphat, für sich allein geprüft, keine wirksamen Flammenschutzmittel für ungesättigte Polyester darstellen, wurde nun überraschend gefunden, daß sich eine Kombination von Ammoniumpolyphosphat und Aluminiumhydroxid als ein sehr effektives Flammenschutzsystem für ungesättigte Polyester erweist.

Im einzelnen betrifft die Erfindung flammwidrige polymere Massen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Flammschutzsysteme eine Phosphor-Stickstoff-Komponente und Aluminiumhydroxid enthalten.

Darüber hinaus können die flammwidrigen polymeren Massen gemäß der Erfindung bevorzugt und unabhängig voneinander dadurch gekennzeichnet sein, daß

- a) sie als Phosphor-Stickstoff-Komponente 5—10 Masseteile Ammoniumpolyphosphat je 100 Masseteile Polymer enthalten,
- b) das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines wasserunlöslichen, gegebenenfalls gehärteten Kunstharzes, welches die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält;
- c) das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat mit einem Carbodiimidisierungskatalysator, wobei das Polycarbodiimid die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält;
- d) das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat und einer Polyhydroxyverbindung, wobei das gebildete Polyurethan die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält;
- e) das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat mit einem Trimerisierungskatalysator, wobei das gebildete Polyisocyanurat die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält;
- f) das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat und Wasser, wobei der gebildete Polyharnstoff die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält;
- g) das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines gehärteten Melamin/Formaldehyd-Harzes, wobei das Melamin/Formaldehyd-Harz die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält;
- h) das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 25 Masse-% eines gehärteten Epoxidharzes, wobei das Epoxidharz die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält;
- i) sie 50—175 Masseteile Aluminiumhydroxid je 100 Masseteile Polymer enthalten;
- j) sie Ammoniumpolyphosphat und Aluminiumhydroxid im Masseverhältnis von 1 : 5 bis 1 : 15 enthalten;
- k) sie Duroplaste sind;
- l) sie ungesättigte Polyesterharze sind;
- m) sie durch Glasfasern verstärkt sind.

Das Aluminiumhydroxid wird vorzugsweise in Form von Produkten eingesetzt, deren Herstellungsverfahren in EP-B2-00 11 667 beschrieben wird.

Als Ammoniumpolyphosphat wird vorzugsweise ein freifließendes, pulverförmiges, in Wasser schwer lösliches Ammoniumpolyphosphat der Formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ mit $n = 20$ bis 1000, insbesondere 500 bis 1000, eingesetzt. Es besitzt bevorzugt eine Teilchengröße $> 99\% < 45 \mu\text{m}$.

Die nachfolgenden Beispiele und Tabellen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne daß diese jedoch auf den Gegenstand der Beispiele beschränkt ist. Die Teile-Angaben verstehen sich als Masseteile.

Beispiel 1

1. Herstellung des Polyester/Flammschutzmittel-Gemischs

100 Teile Alpolit® UP 002 (Hoechst AG, Frankfurt/Main) — es handelt sich um ein in Styrol gelöstes, niedrigviskoses und hochreaktives ungesättigtes Polyesterharz;
 25 Teile Exolit® 422 (Hoechst AG, Frankfurt/Main) — es handelt sich um ein feinkörniges, in Wasser schwer lösliches Ammoniumpolyphosphat der Formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ wobei $n = \text{ca. } 700$; die Teilchengröße des Ammoniumpolyphosphats beträgt $> 99\% < 45 \mu\text{m}$;
 0,3 Teile Kobalt-Beschleuniger NL 49 P (Akzo Chemie GmbH, Düren) — es handelt sich um eine Kobalt-Lösung in Dibutylphthalat mit einem Kobaltgehalt von 1 Masse-% —

werden in einem geeigneten Gefäß mit einer Dissolverseibe gemischt. Nach Zugabe von 2,0 Teilen Butanox M 50 (Akzo Chemie GmbH, Düren) — es handelt sich um Methylenkethylketonperoxid, das mit Dimethylphthalat phlegmatisiert ist; es liegt als klare, farblose Flüssigkeit mit einem Aktiv-Sauerstoffgehalt von mind. 9 Masse-% vor — wird nochmals gemischt.

2. Herstellung der UP-Harzlaminate

Etwa die Hälfte des Polyester/Flammschutzmittel-Gemischs wird auf der Trennfolie [Hostaphan® RN 100/0,1 mm dick (Hoechst AG, Frankfurt/Main)] gleichmäßig verteilt. Dann wird eine passend zugeschnittene, styrolunlöslich gebundene Textilglasmatte vom Flächengewicht 450 g/m^2 eingelegt. Mit einem Lammfellroller wird dann die 2. Hälfte des Polyester/Flammschutzmittel-Gemischs auf der Glasmatte gleichmäßig verteilt und gleichzeitig die eingeschlossene Luft entfernt. Das Laminat wird anschließend mit einer weiteren Trennfolie abgedeckt.

3. Herstellung der Prüfplatte

Aus dem Laminat wird dann in einer warmwasserbeheizten BECKER-VAN-HÜLLEN-Presse bei einer Temperatur von 50°C und einem Druck von 10 bar in einem Zeitraum von etwa 1 Stunde eine Preßplatte von 1,6 mm Dicke hergestellt.

4. Brandprüfungen

4.1. Die Prüfung des Brandverhaltens wurde nach der Vorschrift von Underwriters Laboratories "Test for Flammability of Plastic Material — UL 94" in der Fassung vom 2. 5. 1975 an Prüfkörpern von 127 mm Länge,

12,7 mm Breite und 1,6 mm Dicke vorgenommen.

4.2. Der Sauerstoffindex wurde in einer modifizierten Apparatur in Anlehnung an ASTM-D 2863-74 bestimmt. Die Ergebnisse der Brandprüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiele 2—25

Die Herstellung und Prüfung der Testplatten erfolgte in der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise.

Die in Art und Gehalt an Flammenschutzmittel vom Beispiel 1 abweichenden Angaben sind in den Tabellen 1—4 in den Spalten 2 und 3 aufgeführt.

In den Beispielen 2—25 wurden außerdem folgende Produkte eingesetzt:

Exolit® 462 (Hoechst AG, Frankfurt/Main) — es handelt sich um ein mikroverkapseltes Ammoniumpolyphosphat, das nach dem Verfahren der EP-B-01 80 795 hergestellt wurde und etwa 10 Masse-% Kapselmaterial bestehend aus einem gehärteten Melamin/Formaldehyd-Harz enthält.

Exolit® 455 (Hoechst AG, Frankfurt/Main) — es handelt sich um ein mikroverkapseltes Ammoniumpolyphosphat, das nach dem Verfahren der EP-B-00 93 993 (= US-A-45 14 328) hergestellt wurde und etwa 10 Masse-% Kapselmaterial bestehend aus einem Epoxidharz enthält.

Apyral® 2 (VAW Vereinigte Aluminium Werke AG, Bonn)

Apyral® 3 (VAW, Bonn)

Apyral® 4 (VAW, Bonn)

— Es handelt sich um Aluminiumhydroxid-Typen, die aus dem BAYER-Prozeß stammen und nach einem speziellen Verfahren modifiziert wurden (EP-B-00 11 667).

Aus Tabelle 1 kann entnommen werden, daß in ungesättigtem Polyester mit Ammoniumpolyphosphat im Konzentrationsbereich bis zu 75 Teilen/100 Teile Polyesterharz keine Klassifizierung im UL 94-Vertikaltest erreicht werden kann. Gleiches gilt bei Verwendung von Aluminiumhydroxid für den Konzentrationsbereich bis zu 175 Teilen/100 Teile Polyesterharz.

Dagegen zeigen die Tabellen 2—4, daß überraschenderweise schon geringe Mengen Ammoniumpolyphosphat, auch in mit Kunstharzen mikroverkapselter Form, geeignet sind, in Kombination mikroverkapselter Form, geeignet sind, in Kombination mit Aluminiumhydroxid die UL 94-Klassen V-1 und V-0 zu erreichen.

Tabelle 1

Brandtest gemäß UL 94-Vertikaltest¹⁾

Sauerstoffindex gemäß ASTM-D 2863-74

Vergleichs- beispiele	Flammenschutzsysteme Art	Einzelmenge T/100T UP ²⁾	Gesamtmenge T/100T UP ²⁾	UL 94-Verti- kaltest	Sauerstoff- Index
1	Exolit 422	25	25	n. k. ³⁾	0,23
2	Exolit 422	50	50	n. k.	0,25
3	Exolit 422	75	75	n. k.	0,26
4	Apyral 4	125	125	n. k.	0,30
5	Apyral 4	150	150	n. k.	0,33
6	Apyral 4	175	175	n. k.	0,37
7	Apyral 2	150	150	n. k.	0,33
8	Apyral 3	150	150	n. k.	0,32

¹⁾ Underwriters Laboratories "Test for Flammability of Plastic Material-UL 94". Probekörper: 127 mm Länge, 12,7 mm-Breite und 1,6 mm Dicke.

²⁾ UP = Alpolit® UP 002; T = Teile.

³⁾ n. k. = nicht klassifiziert als V-0, V-1 oder V-2.

Tabelle 2

Brandtest gemäß UL 94-Vertikaltest¹⁾

Sauerstoffindex gemäß ASTM-D 2863-74

Beispiele der Erfindung	Flammschutzsystem Art	Einzelmenge T/100T UP ²⁾	Gesamtmenge T/100T UP ²⁾	UL 94-Verti- kaltest	Sauerstoff- Index
9	Exolit 422	10	160	V-1	0,34
	Apyral 4	150			
10	Exolit 422	15	165	V-1	0,36
	Apyral 4	150			
11	Exolit 422	20	170	V-0	0,38
	Apyral 4	150			
12	Exolit 422	25	175	V-0	0,40
	Apyral 4	150			
13	Exolit 422	30	180	V-0	0,41
	Apyral 4	150			
14	Exolit 422	15	165	V-0	0,40
	Apyral 2	150			
15	Exolit 422	15	165	V-0	0,41
	Apyral 3	150			

¹⁾ Underwriters Laboratories "Test for Flammability of Plastic Material-UL 94". Probekörper: 127 mm Länge, 12,7 mm Breite und 1,6 mm Dicke.

²⁾ UP = Alpolit® UP 002; T = Teile.

Tabelle 3

Brandtest gemäß UL 94-Vertikaltest¹⁾

Sauerstoffindex gemäß ASTM-D 2863-74

Beispiele der Erfindung	Flammschutzsystem Art	Einzelmenge T/100T UP ²⁾	Gesamtmenge T/100T UP ²⁾	UL 94-Verti- kaltest	Sauerstoff- Index
16	Exolit 462	10	160	n. k.	0,35
	Apyral 4	150			
17	Exolit 462	15	165	n. k.	0,37
	Apyral 4	150			
18	Exolit 462	20	170	V-0	0,38
	Apyral 4	150			
19	Exolit 462	25	175	V-0	0,42
	Apyral 4	150			
20	Exolit 462	30	180	V-0	0,43
	Apyral 4	150			

¹⁾ Underwriters Laboratories "Test for Flammability of Plastic Material-UL 94". Probekörper: 127 mm Länge, 12,7 mm Breite und 1,6 mm Dicke.

²⁾ UP = Alpolit® UP 002; T = Teile.

³⁾ n. k. = nicht klassifiziert als V-0 oder V-2.

OS 37 28 629

Tabelle 4

Brandtest gemäß UL 94-Vertikaltest¹⁾

Sauerstoffindex gemäß ASTM-D 2863-74

Beispiele der Erfindung	Flammschutzsystem Art	Einzelmenge T/100T UP ²⁾	Gesamtmenge T/100T UP ²⁾	UL 94-Vertikaltest	Sauerstoff-Index
21	Exolit 455	10	160	V-1	0,36
	Apyral 4	150			
22	Exolit 455	15	165	V-0	0,42
	Apyral 4	150			
23	Exolit 455	20	170	V-0	0,42
	Apyral 4	150			
24	Exolit 455	25	175	V-0	0,43
	Apyral 4	150			
25	Exolit 455	30	180	V-0	0,43
	Apyral 4	150			

¹⁾ Underwriters Laboratories "Test for Flammability of Plastic Material-UL 94". Probekörper: 127 mm Länge, 12,7 mm Breite und 1,6 mm Dicke.

²⁾ UP = Alpolit® UP 002; T = Teile.